

① 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—89373

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 11/16

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
6770—4 J

④ 公開 昭和59年(1984) 5 月23日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ 水性マーカー用インキ組成物とその使用法

② 特 願 昭57—199503

② 出 願 昭57(1982)11月12日

⑦ 発 明 者 宮本一郎

枚方市招提田近 3—10カーボン

ペーパー株式会社内

⑦ 発 明 者 朝加昌明

枚方市招提田近 3—10カーボン

ペーパー株式会社内

⑦ 出 願 人 カーボンペーパー株式会社

枚方市招提田近 3—10

明 細 書

1. 発明の名称

水性マーカー用インキ組成物と

その使用法

2. 特許請求の範囲

(1) 一次粒子径が、0.5 μ 以下である有機顔料および酸化チタンとバインダー樹脂、水を必須成分とする水性マーカー用インキ組成物。

(2) 有機顔料を5～40重量部、酸化チタン10～40重量部、バインダー樹脂10～50重量部をそれぞれ含有し、インキ組成物の粘度が、1.0～15.0センチポイズである特許請求の範囲第一項の水性マーカー用インキ組成物。

(3) バインダー樹脂が水溶性アクリル、水溶性スチレン—マレイン酸樹脂、アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、アクリル—スチレン樹脂エマルジョン、酢酸ビニル—アクリルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、アルキッド樹脂エマルジョンの1種または2種以上である特許請求の範囲第一項の水性マーカー用インキ組成物。

(4) パネ式バルブ機構を備え、合成繊維束のペン先を有するマーキングペン容器に充填すること

によりマーカーとして用いる一次粒子径が0.5 μ 以下である有機顔料および酸化チタンとバインダー樹脂、水を必須成分とする水性マーカー用インキ組成物の使用法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は諸種の材質および色の染地に対し、十分な隠ぺい性及び鮮明な発色性、耐候性を兼ね備えた水性のマーキングペン用インキ組成物とその使用法に関する。

従来、市販の水性マーカーは、水溶性染料を水およびグリコール等の吸湿性を有する水可溶性有機溶剤に溶解させたものであり、その透明性から黒青等暗色系の染地に対しては、鮮明な色彩の筆跡が全く得られず、また溶剤の耐乾燥性から筆跡は実質上紙等のインキ吸収面に限定され、筆跡は耐水、耐光という所謂耐候性が全くなく、筆跡も滲むという欠点を有していた。一方、油性マーキングペンは、染料を有機溶剤に樹脂と共に溶解したものが主流であり、インキ非吸収面への筆跡性能、耐水性は良好であるが、耐光性は全くなく、またインキも透明性である為、暗色系の染地に対して使用できないという従来の水性マーカーと同様の

欠点がある。近年、油性マーキングペンの分野において、インキ中に酸化チタン、黄鉛等無機顔料を添加することにより、不透明性を付与し、素地の色に関係なく鮮明可能なマーカーも市販されている。しかし、これら油性マーキングペンはトルエン、キシレン、M B K、M I B K等を用いている為、ポリステレン、A B S等溶剤に溶解しうる材質の素地に対しては、実質上使用できないばかりか、該溶剤は悪臭を併い、人体に対し有害であり、室内での長時間使用は、使用者の健康上極めて重大な問題を有している。水性マーキングペン用インキに酸化チタンを添加した場合、その隠ぺい力により素地の色に関係なく鮮明な色彩の再現が得られるが、この場合インキにおける顔料沈降により従来のマーキングペン容器は使用できない。即ち従来の水性マーカー容器はタンク内にインキ吸蔵部として細やフェルトを使用しており、その内部での顔料の沈降は致命的な欠陥となる。従つて中空のタンク内に直接インキを充填し、バルブ開閉によりインキを流出させるという方法が用いられ、普通ペン先を押しつけることによりバルブは開閉されることになる。しかし、この場合

い。また、その物性面からAl、Si、Zn等により表面処理されたものが一層好ましい。一般に酸化チタンの隠ぺい力を最大限に発揮するには、その光散乱能をできるだけ大きくすれば良い。また本インキ組成物は合成繊維束のペン先を有するマーキングペンに用いられる為、該ペン体中を通過する極微細な酸化チタンの粒径は限定される。即ち酸化チタンの一次粒子径は 0.5μ 以下であることが必要となる。さらに該ペン体中の流動性から本発明のインキ組成物粘度は水性顔料と異なる 150 センチポイズ以下の比較的低粘度を必要とする。本インキ組成物の使用上顔料の沈降は、重大な障害となる故、この様な低粘度の条件下においての分散性を十分配慮しなければならぬ。かかる条件からも酸化チタンの一次粒子径は 0.5μ 以下のものを選択する必要性があり、望ましくは 0.3μ 以下のものが良い。この様な酸化チタンは本インキ組成物 100 重量部に対し、 $5\sim 50$ 重量部が好適である。 5 重量部以下であれば十分な隠ぺい力が得られず不透明性が劣り、暗色系素地に対し鮮明な筆記が不可能となる。 50 重量部以上用いると、有機顔料の持つ鮮明な色彩が失われ、粘度

ペン体内部での顔料の詰まり等使用上の難点が多い。また、従来の水性マーカーがその透明性、非乾燥性故、実質上紙のみをその対象として使用されるのに対して、この様な不透明性マーカーは素地の色を選択しないという長所故、ガラス、金属、プラスチック等のインキ非吸収面への筆記をも要求される。しかし、この様なインキ非吸収面へ筆記可能な不透明性水性マーカーという要求を解決するマーカー用インキは未だ提供されていない。本発明者はかかる実情に鑑み鋭意研究の結果、本発明に至つたものである。即ち、本発明は、有機顔料、酸化チタン、樹脂および水を必須成分とすることにより、人体に有害な有機溶剤を含有せず不透明性、耐候性を有し、素地の色、材質に関係なく鮮明な色彩の筆記が可能である水性マーキングペン用インキ組成物およびその使用法を提供するものである。

以下に本発明の詳細な説明を行う。

本発明の水性マーカー用インキ組成物（以下本インキ組成物と略す）に使用する酸化チタンはルチル型、アナターゼ型のいずれでも良いが、隠ぺい力、耐候性、着色力等よりルチル型の方が優まし

も増加しペン体を通過しにくくなる。さらに樹脂の光沢も固形分中の顔料割合が増えるにつれ減少する。従つて酸化チタンは本インキ組成物 100 重量部に対し $10\sim 40$ 重量部用いるのが好ましい。

次に有機顔料について説明する。本発明は着色剤としては染料および無機顔料、有機顔料等が市販されている。染料は鮮明な色彩だが耐候性という点で重大な欠点を有する。無機顔料は隠ぺい力、耐候性は良いが色に鮮明さがなく、色目等の製品グレードも元値してなく、色目の選択も限定される。かかる実情より本発明では有機顔料を用いる。有機顔料は耐候性が長く、色彩も鮮明であり製品グレードも多い。隠ぺい力に関しては無機顔料に比べ多少劣るか本インキ組成物に使用する場合、酸化チタンを併用する為、それ自体の隠ぺい力の大小にかかわらず使用でき、従来の市販マーカーと異なり、白以外の素地に対しても優れた色彩の筆記が可能である。この点が本発明の重要な特徴である。即ち、本インキ組成物には上市されている顔料ほとんどすべての有機顔料を使用できるが、マーキングペン用インキとして、前記酸化チタンと同

紙の条件よりその一次粒子径は 0.5μ 以下のものを使用しなければならない。これら有機顔料は、本インキ組成物100重量部に対して、5～40重量部用いるか、色調の点から10～30重量部が一層好ましい。

この様な酸化チタン、有機顔料を用いてインキを作成する一例として、顔料製造時に直接水溶性アクリル系等の水溶性樹脂ビヒクルで処置したペースト状加工顔料もしくは顔料製造時に顔料水分散用の界面活性剤例えばトリポリリン酸塩類、ピロリン酸塩類、ポリカルボン酸塩類、ノニルフエニルのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ソルビタン系等を用いた超微粒子の状態で高濃度に分散せしめた加工顔料を用いた分散剤の状態でインキに使用することもできる。これら加工顔料等を用いない場合、上記と同様の分散剤を使用し、塗料と同じくボールミル、アトライター、サンドミル等の分散機を用いて行うことができるが分散処理時間は通常のインキ、ペイント類の場合と異なり十分長時間を要する方が好ましい。

次に本インキ組成物に使用するバインダー樹脂に

チルカルビトール、ブチルセロソルブ、テキサノール(コダック社製)、ミネラルスピリット、ベンジルアルコール等が使用できるが、インキ粘度、乾燥性などより、本インキ組成物100重量部に対して5重量部以下の添加量が望ましい。

本インキ作製後のインキ粘度は10～150センチボイスが好ましい。即ち本インキ組成物は、合成繊維束のペン先を有するマーキングペンに用いられる為、該ペン先中の毛細管を通って流出しなければならない。これ故、150センチボイス以下であることか必要である。150センチボイス以上の粘度では合成繊維束のペン先は通過しにくい。また、10センチボイス以下の低粘度では、顔料の分散安定上、問題があり短時間で顔料が沈降する。従つて粘度は、30～100センチボイスが一層好ましい。

本インキ組成物は酸化チタンを含む水性インキである為、ビヒクルと顔料との比重の違い、分散系の挙動等から長時間の静置状態において、筆力により酸化チタン等顔料の重い粒子が沈降する。従つてインキ吸蔵体を用いたマーカースに本インキ組成物を使用するとその顔料沈降状態において塗膜

については筆跡の乾燥後、顔料が水に不溶となるもの、即ち塗膜の耐水性が良好なものが使用できる。この様なバインダー樹脂の例としては水溶性アクリル、水溶性スチレン・マレイン樹脂、アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、アクリル・スチレン樹脂エマルジョン、酢酸ビニル・アクリルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、アルキッド樹脂エマルジョン等が挙げられる。これらバインダー樹脂は本インキ組成物100重量部に対して10～50重量部の範囲で使用するが、インキ析出および塗膜の耐水性より20～40重量部が一層好ましい。本インキ組成物については前述の必須成分の他必要に応じてエチレングリコール等のグリコール類を凍結防止剤として添加しても良い。この場合市販の水性マーカースの様に大量に添加するとインキ非吸収面に滲り出す際、その乾燥性において重大な問題を生じるので、その添加量は本インキ組成物100重量部に対して10重量部以下に抑えなければならない。

また樹脂としてエマルジョンを用いる際、必要ならば凍膜助剤を用いて最低凍膜度を低下させることも可能である。これら凍膜助剤としては、プ

動的な重大欠陥を生じることとなる。この為、本インキ組成物に対してはパネ式バルブ機構を備えたマーキングペン容器に攪拌および顔料の沈降物を再分散させる為のボールを1個もしくは2個以上入れ、合成繊維束のペン先を使用したマーキングペン方式を使用するのが最適である。即ち該方式によればマーキングペンを長時間静置後も使用前に数回軽く振とうすることにより、容器中の沈降した材料は再分散され均一なインキとなり合成繊維束のペン先を数回押すことによりバルブを開閉し、所望の性能を有する本インキ組成物が流出し、該ペン先を通過して不透明性、耐水性を有する鮮明な筆跡が得られるのである。

実施例1

ミルベース

タイベークH-930(酸化チタン、石原産業社製)	40
フタロシアニブルー	20
トリポリリン酸ソーダ10%水溶液	2
ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル	1
水	15
ノプロコ8034(消泡剤、サンノプロ社製)	0.4

上記、ミルベースをボールミルで24時間処理した後、該ミルベース50重量部に対し、アクロナールYJ-1600D（油化バーディッシュ（株）製アクリル酸エステル系エマルジョン）40重量部、エチレングリコール6重量部、テキサノール4重量部を加え、十分攪拌して黄色インキを作成した。該インキの粘度は30センチボイズであつた。該インキをパネ式バルブ機を有するマーキング容器に充填し、黒色ガラス板上に筆記したところ、鮮明な黄色の筆記が可能であつた。この筆記の指触乾燥は2分であり、乾燥後水を噴霧しても該筆記は流れ落ちず耐光性も良好であつた。6ヶ月後の経時再分散性も良好であつた。

実施例2

EP-677ホワイト（大日精化社製）	30
水分散系スカーレット（有本化学社製）	25
水	5
エチレングリコール	5
アロン585（アルキッド樹脂エマルジョン 日本触媒社製）	35

100

上記、配合物を十分攪拌して赤色水性インキを作

以上の結果より、本発明の水性マーカー用インキ組成物は、不透明性、耐候性を有しており、無地の色、材質に関係なく鮮明な色彩の筆記を可能とするものである。

成した。該インキ粘度は65センチボイズであり実施例1と同様の容器に充填し、黒色ポリスチレン板に筆記したところ鮮明な赤色の筆記が得られ無地も受さなかつた。この筆記の指触乾燥は約10分であつた。乾燥後、水を噴霧しても該筆記は流れ落ちず耐光性も良好であつた。6ヶ月後の経時再分散性も良好であつた。

実施例3

タイベークR-820（酸化チタン、石原産業社製）	35
パーマネントイエローN09（ヘキスト社製）	30
アロン453（水溶性アクリル、日本触媒社製）	15
水	19.6
ノプロB034（消泡剤、サンノプロ社製）	0.4

100

上記、配合物をアトライターで10時間処理し、黄色インキを作成した。粘度は80センチボイズであり、実施例1と同様の方式により、ペイントで黒色に塗装されたブリキ板に筆記したところ、鮮明な黄色の筆記が可能であつた。該筆記の指触乾燥は2分であり、乾燥後、水を噴霧しても筆記は流れ落ちず耐光性も良好であつた。また、6ヶ月後の経時再分散性も良好であつた。

DERWENT-ACC-NO: 1984-167119
DERWENT-WEEK: 198427
COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aqueous marker ink compsn. contg. organic pigment of specified particle size titanium oxide, binder resin and water

INVENTOR: ASAKA M ; MIYAMOTO I

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
CARBON PAPER KK	CAPK

PRIORITY-DATA: 1982JP-199503 (November 12, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP</u>	May 23,	JA
<u>59089373</u>	1984	
<u>A</u>		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 59089373A	November 12, 1982	1982JP-199503	

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP <u>C09 D 11/00</u>		20060101
CIPS <u>C09 D 11/16</u>		20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59089373 A
BASIC-ABSTRACT:

Compsn. contains organic pigment having primary particle size less than 0.5 microns, titanium oxide, binder resin and water. Pref. compsn. contains 5-40 pts. wt. organic pigment, 10-40 pts. wt. titanium oxide and 10-50 pts. wt. binder resin; while the viscosity of the ink compsn. is 10-150 centipoise. Pref. resin is one or more of water-soluble acrylic, water soluble-styrene-maleic acid resin, acrylic acid ester resin emulsion, acrylic-styrene resin emulsion, vinyl-acetate-acryl emulsion, vinylacetate emulsion and alkyd resin emulsion. The ink has sufficient obliterating properties, clear development and weather resistance.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59089373 A
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS: AQUEOUS MARK INK COMPOSITION CONTAIN ORGANIC PIGMENT SPECIFIED
PARTICLE SIZE TITANIUM OXIDE BIND RESIN WATER

ADDL-INDEXING-TERMS:
POLYSTYRENE POLYACRYLIC POLYVINYL ACETATE EMULSION

DERWENT-CLASS: A84 G02

CPI-CODES: A12-D05; G02-A04A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1966U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0218 0231 0306 0486 0487 0488 0787 0789 1417 2504 2575 2605
2763 2812 3182

Multipunch Codes: 034 04- 040 055 056 066 067 074 075 081 104 105 143 146 155
157 27& 397 436 51& 532 537 541 543 641 656 659 688 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1984-070599